

de1041488/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 1960:128271 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 54:128271
ORIGINAL REFERENCE NO.: 54:24433b-d
ENTRY DATE: Entered STN: 22 Apr 2001
TITLE: Epoxy alcohols
INVENTOR(S): Rath, Hubert; Eggert, Hans G.; Dietrich, Wilhelm
PATENT ASSIGNEE(S): Chemische Werke Huls AG
SOURCE From: C.Z. 1959, 9056..
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Unavailable
US PATENT CLASSIF.: 120
CLASSIFICATION: 10C (Organic Chemistry: Carbohydrates, Amino Acids, and Proteins)
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 1041488	----	19581023	DE 1954-C9063	19540319

<--

PATENT CLASSIFICATION CODES:

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
DE 1041488	INCL	120
	IPCR	C07D0301-00 [I,C*]; C07D0301-26 [I,A]; C07D0303-00 [I,C*]; C07D0303-14 [I,A]

ABSTRACT:

Title compds. are prep'd. by the hydrolysis of the corresponding chlorohydrins.

The latter are partially hydrolyzed at low temps. with aq. alkali and the resulting mixt. is evapd. completely in vacuo with a retention period as short

as possible. The vapors are fractionally condensed. Thus, glycerol monochlorhydrin is hydrolyzed at 30.degree. with 20% NaOH and the resulting aq. soln. evapd. in a continuously working thin film evaporator at 20-30 mm. and 80-90.degree.. 2-Methyl-1-chloropropane glycol gives methyl glycidol.



AUSLEGESCHRIFT 1 041 488

C 9063 IVb/12o

ANMELDETAG: 19. MÄRZ 1954

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 23. OKTOBER 1958

1

Bei der Verseifung von Halogenhydrin mit wässrigen Alkalien entstehen bekanntlich verdünnte Lösungen, die neben der gewünschten Oxidoverbindung Alkalihalogenid enthalten. Die Gewinnung der Oxidoverbindung aus diesen Salzlösungen gestaltet sich besonders dann schwierig, wenn die Oxidoverbindung bei Temperaturen über 100° C siedet oder mit Wasser kein unter 100° C siedendes Azeotrop bildet, da alle Oxidoverbindungen bei höheren Temperaturen leicht hydratisiert werden. Eine benachbarte funktionelle Gruppe begünstigt diese Ringöffnung besonders. Die angeführten Schwierigkeiten bestehen beispielsweise bei der Aufarbeitung wässriger Glycidlösungen, wie sie bei der Verseifung von Glycerin-Monochlorhydrin mit verdünnter Natronlauge entstehen. Die Herstellung einer salzfreien Glycidlösung ist unumgänglich, wenn man reines, wasserfreies Glycid erhalten will oder auch die Glycid-Wasser-Lösung unter an sich bekannten Bedingungen zu Glycerin hydratisiert. In jedem Falle stört die Anwesenheit des Salzes bei der Aufarbeitung der wässrigen Lösung wegen der Bildung von Polyglycerinen und gefärbten Produkten. In diesem Zusammenhang ist bereits vorgeschlagen worden, das Kochsalz durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. Isopropylalkohol, auszufällen, durch Filtration abzutrennen und sodann die zurückbleibende Lösung durch Destillation wieder aufzuarbeiten. Diese Arbeitsweise ist umständlich und erfordert den Einsatz zusätzlicher Chemikalien. Weiter ist ein Verfahren bekanntgeworden, bei dem man im Vakuum in das erwärmte Monochlorhydrin verdünnte Natronlauge eintropfen läßt und das gebildete Glycid in dem Maße abtreibt, in dem es sich bildet. Diese Arbeitsweise hat den Nachteil, daß infolge des hohen Siedepunktes des Glycids verhältnismäßig kleine Mengen mit dem Wasserdampf übergehen, so daß man nur sehr verdünnte Glycid- bzw. Glycerinlösungen erhält.

Es wurde gefunden, daß man Oxoalkohole durch Verseifen von entsprechenden Chlorhydrinen vorteilhafter herstellen kann, wenn man Chlorhydride mit wässrigem Alkali bei niedrigen Temperaturen teilweise verseift, das erhaltene Reaktionsgemisch im Vakuum bei möglichst kurzer Verweilzeit vollständig unter rascher Abführung der entstandenen Brüden verdampft und dann die Brüden kondensiert. Das ist in keinem Falle mit einer üblichen Blasendestillationsanlage oder einem Umlaufverdampfer möglich, da hier die Verweilzeiten bei der erhöhten Destillationstemperatur zu lang sind und Hydratation bzw. Kondensation eintritt. Es darf jeweils nur so viel Lösung an der Heizfläche der erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, daß die flüchtigen Bestandteile spontan verdampfen und in Form der Brüden abgeführt werden

Verfahren zur Herstellung
von Oxoalkoholen

5

Anmelder:

Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft,
Marl (Kr. Recklinghausen)

Dr. Hubert Rath, Dr. Hans-Gunther Eggert
und Dr. Wilhelm Dietrich, Marl (Kr. Recklinghausen),
sind als Erfinder genannt worden

15

2

können, während gleichzeitig das trockene Alkalihalogenid von der Verdampferoberfläche entfernt wird.

Die Art der zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens benutzten Verdampfer ist grundsätzlich gleichgültig. Es muß nur dafür gesorgt werden, daß die Verweilzeit der Lösung bei der erhöhten Temperatur möglichst kurz ist. Als besonders geeignet erwiesen sich Dünnschichtverdampfer bekannter Bauart. Man kann auch die kalte Lösung im Vakuum auf eine rotierende Scheibe auftropfen lassen, von der sie gegen die erwärmte Wand des Verdampfergefäßes geschleudert wird, wo Wasser und Glycid verdampfen, während das Alkalihalogenid trocken zu Boden fällt.

Durch Kondensation der Brüden erhält man eine Lösung, die genau so viel Wasser und Oxidoverbindung enthält wie die Ausgangslösung vor dem Abscheiden des Alkalihalogenides. Diese Lösung kann also schon als solche verhältnismäßig hochprozentig sein, insbesondere, wenn die Verseifung des Halogenhydrins bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur vorgenommen worden ist. Besonders hoch konzentrierte Glycidlösungen werden erhalten, wenn man die abziehenden Brüden einer fraktionierten Kondensation unterwirft. Eine Hydratation der Oxidoverbindung tritt bei dem Durchgang durch den Verdampfer nicht ein. Sie wird vorher vermieden, wenn die verseifte Vorratslösung bei niedriger Temperatur, möglichst unter 20° C, gehalten wird.

Beispiel 1

1110 g reines Glycerin-Monochlorhydrin werden unter Rühren mit 2000 g 20%iger Natronlauge bei 30° C nicht übersteigenden Temperaturen verseift. Die erhaltene wässrige Glycid-Kochsalz-Lösung wird in einem Dünnschichtverdampfer kontinuierlich bei 20 bis 30 Torr und 80 bis 90° C verdampft. Man erhält da-

bei als Destillat 752 g Glycid in etwa 30%iger wäßriger Lösung und 580 g trockenes Natriumchlorid.

Beispiel 2

125 g 2-Methyl-1-chlorpropandiol-2,3 in 75 g Wasser 5 werden bei 5°C mit 200 g 20%iger Natronlauge verseift. Die erhaltene Lösung wird durch Auftröpfen lassen auf eine rotierende Scheibe bei 2 bis 3 mm Hg gegen die 80 bis 90°C warme Innenwand eines Verdampfungsgefäßes geschleudert. Das Destillat besteht 10 aus 86 g Methylglycid in wäßriger Lösung. Es verbleibt ein Rückstand von 61 g, der überwiegend aus Natriumchlorid besteht.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Oxidoalkoholen durch Verseifen von entsprechenden

Chlorhydrinen, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlorhydrine mit wäßrigem Alkali bei niedrigen Temperaturen teilweise verseift, das erhaltene Reaktionsgemisch im Vakuum bei möglichst kurzer Verweilzeit vollständig unter rascher Abführung der entstandenen Brüden verdampft und dann die Brüden kondensiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die entstandenen Brüden einer fraktionierten Kondensation unterworfen werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie,

15 3. Auflage, S. 148 und 227;

Heiss, Lebensmitteltechnologie, Verlag Bergmann, 1950, S. 55.